Über die Reduktion von Eisenoxyd mit Kohlenoxyd bei Gegenwart von Calciumoxyd oder Aluminiumoxyd

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der

Doktorwürde

der Hohen Philosophischen
und Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Westfälischen Wilhelms-Universität
zu Münster i. W.

vorgelegt von

Hermann Franz
aus Schalksmühle

Buchdruckerei J. Herper G. m. b. H. * Berlin SO 36, Wrangelstr. 4
Fachdruckerei für Dissertationen

Dekan: Prof. Dr. Münscher

Referent: Geheimer Regierungsrat Prof. Dr. R. Schenck

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Einleitung

Die theoretische und experimentelle Erforschung der mannigfaltigen und oft komplizierten Umsetzungen, welche durch die Einwirkung einer CO/CO_2 haltigen Atmosphäre auf reines Eisen, seine Oxyde und Karbide auftreten, hat in den letzten Jahren eine durchgreifende Klärung erfahren.

Seit Jahrzehnten bemühen sich zahlreiche Forscher auf den verschiedensten Wegen eine Lösung dieser Fragen herbeizuführen.

Durch die exakte Methode des isothermen Abbaues von reinem Fe_2O_3 durch CO-Gas, wie sie von Schenck und seinen Schülern planmäßig über ein Temperaturgebiet von 600—1100° durchgeführt worden ist, hat man gut definierte Gleichgewichte bei bestimmten Phasenzusammensetzungen charakterisieren können.

Eine eingehende Behandlung dieser Untersuchungsergebnisse würde über den Rahmen vorliegender Arbeit hinausführen, und eine Erörterung soll hier nur insoweit stattfinden, als die Erscheinungen am reinen Oxyd als Unterlage und Bezugssystem für die eigenen Untersuchungen in Betracht kommen.

Die bei der isothermen Reduktion des Fe_2O_3 mittels CO auftretenden Gleichgewichte werden durch das sich einstellende bestimmte CO/CO_2 Verhältnis gemessen. Trägt man den gefundenen CO_2 Prozentgehalt als Ordinate und die durch das gebildete CO_2 jeweilig dem Bodenkörper entzogene Sauerstoffmenge als Abszisse in ein Koordinatensystem ein, so erhält man eine charakteristische Kurvenschar, die den gesetzmäßigen Abbau des Oxydes bei jeder Temperatur widerspiegelt.

Die Reduktionsisothermen von 800—900° befinden sich in den Schaubildern als dünngezogene Linien.

Es treten zwei Mischkristallphasen auf von verschiedenem Sauerstoffgehalt und bestimmten Existenzgrenzen, die den Kurven eine charakteristische Gesetzmäßigkeit geben und von Schenck mit den Namen Wüstit und Oxoferrit belegt worden sind.

Fe_2O_3 wird zunächst unter 100 % Umsetzung des CO zu CO_2 vollständig zu Fe_3O_4 reduziert.

Bei Teilstrich 50 der Fe_3O_4-Grenzlinie ist der Abbau beendet. Es tritt nun eine neue bivariante Gleichgewichtslinie auf, die durch den weiteren Abbau des Fe_3O_4 zu einem Fe O und Fe_3O_4-haltigen Mischkristall, dem Wüstit bestimmt ist. Auf dieser Grenzlage existieren die beiden festen Phasen Fe_3O_4 und Wüstit. Nach erledigtem Abbau zu der Lösungsphase sinkt das Gleichgewicht in einem steilen Bogen zu einer Horizontalen ab, die einen wesentlich geringeren Sauerstoffdruck besitzt. Diese bivariante Gleichgewichtslage ist die Existenzgrenze des Wüstits. Größere Mengen von CO-Gas sind erforderlich, um eine weitere Reduktion zu Oxoferrit, einer sauerstoffärmeren metallhaltigen Phase, zu bewirken.

Durch systematische Untersuchungen ließen sich ziemlich rasch die Existenzgebiete der einzelnen Abbaukomponenten für jede Temperatur bestimmen und weiterhin auf Grund ähnlicher Versuche mit festen, kohlenstoffhaltigen Phasen das Raummodell und die chemische Landkarte für das Fe-Sauerstoff-Kohlenstoff-System festlegen. Die oben definierten isothermen Abbaukurven erleiden nun durch Zusätze irgendwelcher anderer metallischer Stoffe — wir bezeichnen sie fortan als Zuschläge — eine von der Konzentration abhängige mehr oder weniger kräftige Verschiebung, zu deren Charakterisierung und Deutung vorliegende Arbeit beitragen soll.

Bei den früheren Untersuchungen im hiesigen Institut über den reduzierenden Abbau von Fe_2O_3 zeigte sich bei Verwendung von MgO-Schiffchen, eine eigenartige Störung des gesetzmäßigen Abbaues, ein Absinken der Horizontalen, eine deutliche Beeinflussung des Wüstit-Oxoferrit-Gleichgewichtes, die man sich zunächst nicht erklären konnte. Dieselbe Erscheinung erhielt man, wenn Fe in feinerer Verteilung auf hochgeglühtes

MgO niedergeschlagen und mit einer CO/CO_2 haltigen Atmosphäre behandelt wurde.

In beiden Fällen fand man nach dem Versuch gelbliche, teilweise pyrophorische, äußerst unbeständige Produkte, deren Analyse ein bisher unbekanntes Suboxyd Fe_3O vortäuschte.

Bei Verwendung von Aloskaschiffchen, die mit Al_2O_3 ausgefüttert waren, oder von Kupferschiffchen, waren die sich bei Gegenwart von MgO einstellenden Gleichgewichtslagen nicht zu beobachten.

Nur bei reinen Aloskaschiffchen traten bei 1100° ähnliche Verschiebungen der Grenzlinien auf, die aber nach dem Herausnehmen aus dem Ofen sofort ihre Erklärung fanden. Auf dem Boden des Aloskaschiffchens hatte sich eine tiefgrün gefärbte, bei hoher Temperatur flüssige Schlacke gebildet, die von dem porösen Schiffchen aufgesogen war. Es lag unzweifelhaft eine Beeinflussung des Gefäßmaterials vor, unter Bildung einer Eisensilikatverbindung, die durch Entstehung von Silikatphasen die Verschiebung der Grenzlinie herbeiführte.

Auf Grund dieser neuartigen Erscheinung wurde von Schenck eine systematische Erforschung dieses Gebietes eingeleitet.

Die Aufklärung des eigentümlichen Einflusses von MgO auf die Reduktionsgleichgewichte des Fe_2O_3 übernahm Herr Dr. Ebert im hiesigen Institut. Die Ergebnisse ergaben eine unerwartete Fülle neuer Erscheinungen, auf die im Interesse der später an ähnlichen Zuschlägen erfolgten Untersuchungen flüchtig eingegangen werden soll:

Zwei Mischungen möglichst extremer Zusammensetzung von MgO und Fe_2O_3[1]) wurden dargestellt. Sie entsprachen ungefähr dem Formelverhältnis 11 Mg O + Fe_2O_3 und 2 Fe_2O_3 + Mg O. Die Versuche wurden bei den Temperaturen 650 und 800° durchgeführt. Beide Konzentrationen erwiesen sich als sehr glücklich gewählt, und ihr reduktiver Abbau gab uns eine klare Vorstellung der Abweichungen.

---

[1]) Zeitschrift f. anorg. u. allg. Chemie, 166, S. 146—154.

Die Charakteristik dieser Beeinflussung wird dadurch bestimmt, daß wir einerseits die Bildung eines Spinells $MgO \cdot Fe_2O_3$ andererseits eine unbeschränkte Löslichkeit von FeO in MgO vor uns haben, die der enstehenden Kurve ein bestimmtes Gepräge geben.

Bei der eisenoxydschwachen Konzentration liegt der Spinell neben überschüssigem MgO vor. Der Abbau verläuft unter vollständiger Oxydation des CO-Gases nahezu bis zur FeO-Grenze, um dann plötzlich zu einer tiefen Gleichgewichtslage abzuknicken, die weit unterhalb des Wüstit-Oxoferrit-gleichgewichtes liegt. Der leicht reduzierbare Spinell bildet als Reduktionsprodukt sofort FeO, das mit dem überschüssigem MgO eine Mischkristallphase geringerer Sauerstofftension bildet. Die Reduktion überschreitet hier die üblichen Gleichgewichtslagen des Fe_3O_4 und des Wüstits. Sie führt gleich zum FeO und weiterhin zum Oxoferrit. Die Grenze der Beständigkeit der Mischkristallphase von MgO und FeO liegt bei 800° bei ungefähr 13 % CO_2; größere Mengen von CO-Gas sind erforderlich, um die Reduktion der festen Lösung zu erzwingen. Die Einwirkung von MgO auf Fe kann man dahin formulieren, daß man sagt: MgO macht das Eisen unedler.

Das Präparat von 90 % Fe_2O_3 ist als ein Gemenge von Magnesiumferrit und freiem überschüssigem Fe_2O_3 aufzufassen. Die ersten Abbaustufen werden durch zwei feste Phasen gebildet, die aus zwei partiell ineinander löslichen Oxyden ($Fe_2O_3 \cdot MgO$ und $FeO \cdot Fe_2O_3$) bestehen, die eine höhere Tension als der reine Fe_3O_4 besitzen. Die Reduktion geht bis zu einer Grenzkonzentration, die aus einer Mischkristallphase der beiden Komponenten MgO und FeO besteht. Aber im Gegensatz zu der Lösung der MgO-reichen Mischung, die einen äußerst geringen FeO-Gehalt besaß, liegt hier ein Mischkristall hoher FeO-Konzentration vor. Seine Existenzgrenze liegt nur wenige Prozente unterhalb der Grenzlinie des Wüstits des reinen Systems. Die Sauerstofftension des Mischkristalls bzw. die CO_2-Konzentration der Gasphase ist demnach abhängig von der FeO-Konzentration der festen Lösung.

Aus diesen Tatsachen ergab sich die Notwendigkeit, die Beeinflussung weiterer metallurgisch wichtiger Zuschlagsstoffe zu studieren.

In vorliegender Arbeit sind als Zuschläge Al_2O_3 und CaO gewählt, und ihre Einflüsse auf die Reduktionseigenschaften des reinen Fe_2O_3 bei den Temperaturen 800, 900 und 1050° untersucht worden.

Eine Veröffentlichung der Ergebnisse durch Herrn Geheimrat Professor Dr. Schenck findet sich im Heft 3, Deutsche Forschung, Abteilung Metallforschung, sowie in der Zeitschrift f. anorg. u. allg. Chemie 184, S. 1—38, 1929. Dort befinden sich auch die in Tabellenform geordneten analytischen Ergebnisse.

Experimentelles

Bei den Versuchen mit Al_2O_3 und CaO als Zuschlagskörper zu reinem Fe_2O_3 wurde im wesentlichen die Apparatur benutzt, wie sie von Schenck und seinen Schülern zu ähnlichen Gleichgewichtsmessungen gebraucht wurde. Eine genaue Beschreibung ihres Aufbaues und ihrer Handhabung sowie einer Methode zum Analysieren des CO-CO_2-Gemisches findet sich in der Dissertation von J. Bökmann-Münster.

Darstellung der Bodenkörper und des Reaktionsgases

Die Darstellung der Bodenkörper, die aus Gemischen wechselnder Konzentration Fe_2O_3 mit CaO oder Al_2O_3 bestanden, wurde nach dem schon bei der Herstellung von MgO-haltigen Präparaten benutzten Verfahren vorgenommen.

Die reinen Nitratlösungen beider Komponenten wurden in den gewünschten Konzentrationen zusammengebracht und langsam zur Trockene eingedampft. Als Ausgangsprodukte kamen nur reinste Mercksche Präparate in Betracht. Die Nitrate wurden zunächst auf dem Teclubrenner und dann in kleineren Dosen im elektrischen Ofen geglüht und zerstört. So erhält man ein homogenes pulvriges Gemisch. Durch intensives Reiben und Rühren im Achatmörser erhielt der Bodenkörper eine weitestgehende Feinheit in bezug auf Korngröße und Homogenität. Für die betreffenden Versuche mit Al_2O_3 als Zuschlag wurden auf diesem Wege drei Konzentrationen dargestellt, deren Analyse

$$\left.\begin{array}{l} 13\ \% \\ 33{,}3\ \% \\ 69{,}54\ \% \end{array}\right\} Fe_2O_3$$

ergaben. Die Zusammensetzung der drei Gemische entsprach ungefähr den Formeln: $10\ Al_2O_3 + Fe_2O_3$; $3\ Al_2O_3 + Fe_2O_3$; $Al_2O_3 + 1{,}5\ Fe_2O_3$.

Bei der Darstellung der CaOhaltigen Bodenkörper erwies sich der Weg über die Nitrate als nicht gangbar. Die Lösung war äußerst schwer einzudampfen und die steinharten Stücke der festen Nitrate nur bei hohen Temperaturen zu zerstören. Bei genauer Untersuchung zeigte sich das Produkt als sehr inhomogen. Es mußte ein neuer Weg gefunden werden. Reinste Mercksche Präparate von kristallisiertem Eisennitrat und von $CaCO_3$ wurden in Lösung gebracht und in einem dünnen Strahl unter dauerndem Umrühren in eine siedendheiße Lösung von $(NH_4)_2CO_3$ gegossen. Die Fällung von $Fe(OH)_3$ und $CaCO_3$ war ein inniges Gemenge und wurde nach dem Filtrieren, Auswaschen und Trocknen scharf geglüht und vollkommen in Oxyd übergeführt. Die letzten Karbonatreste wurden im Vakuum bei 900° zerstört. Das feinpulvrige Gemisch zeigte eine genügend homogene Verteilung. Bei diesem Zuschlagskörper erwies es sich als notwendig, vier verschiedene Konzentrationen herzustellen mit Prozentgehalten von 23,6; 74,87; 80,7; 90,79 an Fe_2O_3. Diese Zusammensetzungen entsprechen den Formeltypen 10 $CaO + Fe_2O_3$; $CaO + Fe_2O_3$; $CaO + 1{,}5\ Fe_2O_3$; $CaO + 3\,Fe_2O_3$.

Das zur Reduktion notwendige CO-Gas erhielt man durch Eintropfen von reiner Ameisensäure in konzentrierte H_2SO_4; durch Kalilauge und festes Aetzkali wurde es von den ihm anhaftenden CO_2-Resten gereinigt, über P_2O_5 getrocknet und in einem von Luft vollkommen befreiten Gasometer, über Quecksilber gesammelt. Die Reinheit des Gases wurde häufig auf gasanalytischem Wege untersucht.

Versuchsanordnung

Aus dem Röhrensystem der Apparatur gab man eine gemessene Menge CO ccm in das Reaktionsrohr. Der dort herrschende Druck wurde an einem Manometer angezeigt und durfte bei reinen Reduktionsprozessen keine Veränderung erleiden. Durchschnittlich 50 Stunden ließ man das Gas mit dem Bodenkörper in Kontakt. Während dieser Zeit hatte sich im all-

gemeinen das Gleichgewicht zwischen der festen und der gasförmigen Phase eingestellt. Die Gasmenge wurde dann abgepumpt und analysiert. Durch erneute Zugabe von CO-Gas wurde auf diese Weise dem Bodenkörper der Sauerstoff in kleinen Portionen entzogen.

Um auch hier ein anschauliches Bild der Reduktion zu bekommen, stellte man die Ergebnisse analog wie bei dem reinen System graphisch dar.

Erwartungsgemäß werden jedem derartigen Versuche kleine Fehlerquellen anhaften. Die Ursachen dieser Diskrepanzen können recht verschiedener Art sein. Sie können in der Versuchsanordnung aber auch an der Beschaffenheit des Bodenkörpers liegen. Dieser letzte Umstand ist sicherlich bei dem zuschlagreichen Bodenkörper von maßgebender Bedeutung, zumal hier viel größere Differenzen auftreten als bei den übrigen Konzentrationen. Mangelnde Homogenität der Verbindungs- oder Mischkristallbildung im Bodenkörper wird bei den verschieden groß gewählten Einwagen eine wesentliche Ursache sein.

Vor allen Dingen ist bei den bivarianten Gleichgewichten, die, sofern keine Kohlenstoffabscheidung stattfindet, bei gleichem Sauerstoffdruck ein konstantes CO/CO_2 Verhältnis besitzen, ein Schwanken um eine Mittellinie zu bemerken. Die beim Analysieren auftretenden Fehler sind gering und beeinflussen kaum die zweite Dezimale. Wesentlich wird neben mangelnder und manchmal während des Versuches sich ändernder Temperaturkonstanz des Ofens die von vielen Faktoren abhängende Gleichgewichtseinstellung sein. Bei Gegenwart einer nicht mit dem Gas reagierenden Komponente im Bodenkörper werden die Aktivitätszentren, lokalisierte Häufungen vermehrter oder verminderter Reaktionsfähigkeit, eine wichtigere Rolle spielen als wie bei dem reinen System und die Gleichgewichtseinstellung stärker beeinflussen. Naturgemäß braucht die Einstellung des Gleichgewichts eine bestimmte Zeit, die durch die Menge der reagierenden Stoffe, den Diffusionsverhältnissen der kälteren Zonen des Rohres und Manometers, starken Schwankungen unterworfen ist. Doch können die aus

den Tabellen ersichtlichen Abweichungnen der Analysenwerte nicht von grundlegender Bedeutung sein, da eine Mittellinie immer klar erkennbar ist.

Karbiduntersuchungen

In den tieferen Gleichgewichtslagen wurde der Reduktionsvorgang von einem Zementierungsprozeß begleitet, wie aus den Druckschwankungen in den Tabellen[1]) teilweise zu ersehen ist und durch Ergänzungen und Feststellungen im theoretischen Teil erhärtet wird. Eine Karbidbildung trat nur in äußerst geringem Maße auf, das am Manometer überhaupt nicht oder nur kaum erkennbar war.

Zur Identifizierung der kohlenstoffhaltigen Phase bediente man sich, neben der typischen Geruchswahrnehmung beim Behandeln mit verdünnter HCl einer gasanalytischen Untersuchung, die auf die Feststellung der Bildung von Kohlenwasserstoff hinauslief.

Einwirkung von CO auf Fe_2O_3 bei Gegenwart von CaO

Bei Anwesenheit von CaO in wechselnden Konzentrationen treten bei der Reduktion des Fe_2O_3 durch CO vollkommen andere Gleichgewichte auf, als die bisher betrachteten. Wir erkennen dies an der kräftigen Verschiebung der Grenzlinien und an dem treppenartigen Abbau der mittleren Konzentration. Die mitunter eigentümliche Beeinflussung der Reduktion wird hauptsächlich durch einen schwer reduzierbaren Verbindungstyp des CaO mit dem Fe_2O_3 der im Ausgangskörper vorliegt, aber auch im Laufe des Abbaus gebildet werden kann, bedingt.

[1]) Zeitschrift f. anorg. u. allg. Chemie, 184, 1929, S. 1—38.

Durch Hilpert und Kohlmeyer[1]) sind wir durch eine zusammenfassende Arbeit über Calciumferrite zuerst aufgeklärt worden, die später durch Sosmann und Merwin[2]) wertvolle Berichtigungen und Ergänzungen erfahren hat.

Da die Calciumferrite grundlegend an diesen Reduktionserscheinungen beteiligt sind, lohnt es sich, die Ergebnisse der vorher angeführten Arbeiten näher zu betrachten.

Hilpert hatte aus dem Schmelzfluß von CaO und Fe_2O_3 durch thermische Analyse fünf Verbindungen der beiden Komponenten nachweisen können, darunter das Calciummetaferrit von der Zusammensetzung $CaO \cdot Fe_2O_3$. Durch Sosmann und Merwin, die zur Identifizierung der verschiedenen Ferrite sich noch der optischen Methode bedienten, konnte nur diese eine Verbindung bestätigt werden. Außerdem fanden die beiden amerikanischen Forscher noch einen von Hilpert nicht erkannten Verbindungstyp, den Dicalkferrit (2 CaO) Fe_2O_3. Beide Verbindungen, die wir fernerhin mit Mono- und Dicalkferrit benennen wollen, sind aus dem Schmelzfluß erhalten worden und bei hoher Temperatur beständig. Unsere Bodenkörper sind bei einer Temperatur von 900—1000° einige Tage lang erhitzt worden. Nach Hilpert müßte bei dieser Temperatur die Bildung von Monoferrit und eine weitgehende Homogenisierung eingetreten sein.

Zweifellos liegt in unseren Bodenkörpern Ferrit vor, obwohl eine vollkommene Homogenität, wie uns aus späteren Erläuterungen an Hand der Schaubilder klar wird, nicht erreicht worden ist. Vielmehr drängt sich bei genauer Betrachtung der Gedanke auf, daß die Bildung des $CaO \cdot Fe_2O_3$ vor Beginn der Reduktion nicht vollkommen ist, vielleicht an einem bestimmten Konzentrationsbereich gebunden ist. Von dieser Annahme wollen wir ausgehen. Die Bildung findet erst während der Reduktion aus dem entstehenden Fe_3O_4 statt.

Die bei der Darstellung der Bodenkörper erwähnten vier Konzentrationen von CaO und Fe_2O_3 entsprechen nicht genau

---

[1]) Hilpert u. Kohlmeyer, Ber. 42, S. 4581.

[2]) R. B. Sosmann u. E. H. Merwin, Journ. Wash. Acad. of Sc 6 (1916), 532—537.

dem stöchiometrischen Verhältnis der angegebenen Formeltypen. Die Differenz beträgt höchstens + oder — 1 %, so daß wir ohne Bedenken die verschiedenen Konzentrationen mit $10\,CaO \cdot Fe_2O_3$; $CaO \cdot Fe_2O_3$; $CaO \cdot 1{,}5\,Fe_2O_3$ und $CaO \cdot 3\,Fe_2O_3$ oder als Mischung I, II, III, IV entsprechend den nummerierten Diagrammen bezeichnen können.

Zweckmäßig betrachten wir jede Konzentration an Hand seiner Kurve für sich gesondert.

$3\,Fe_2O_3 + CaO$

Die Kurve dieser Konzentration stimmt fast mit der des reinen Systems überein. Bei ihrer Betrachtung dürfen wir demnach auch die größten Anklänge an die von Schenck gegebene phasentheoretische Deutung der dünn gezogenen Grenzlinien erwartet.

Läge in dieser braunschwarzen Mischung der CaO an Fe_2O_3 in homogener Verteilung als Ferrit gebunden vor, so könnte zunächst nur das überschüssige freie Fe_2O_3 vom CO erfaßt werden und unter vollständiger Oxydation zu CO_2 zu Fe_3O_4 reduziert werden. Der schwer reduzierbare Ferrit würde den Abbau und das Gleichgewicht nicht beeinflussen.

In diesem Falle müßte der Knick zu einer neuen Gleichgewichtslage bedeutend eher erfolgen. Dieselben Schlüsse und Erwägungen kann man auf die Konzentrationen II und III beziehen. Ein Blick auf die Schaubilder III und IV lehrt uns, daß dies nicht der Fall ist, sondern in Anlehnung an die Abbaukurve des reinen Fe_2O_3 eine vollkommene Reduktion zu Fe_3O_4 stattfindet. Es kann also Ferrit bei diesen beiden Mischungen zu Beginn nicht oder nur in geringen Mengen vorhanden sein. Intermediär könnte aber durch die andauernde Erhitzung eine Bildung des Ferrits stattfinden, indem das CaO aus dem Fe_3O_4, den man als einen Spinell mit der Formel $FeO \cdot Fe_2O_3$ auffassen kann, Fe_2O_3 herauszieht unter Bildung zu Monocalciumferrit, bis alles CaO gebunden ist. Das freiwerdende FeO vereinigt sich mit freiem Fe_3O_4 zu Wüstit.

Nachdem das gesamte Fe_2O_3 zu Fe_3O_4 reduziert worden ist, sinkt die anfänglich hohe Sauerstofftension auf das Gleichgewicht des reinen Systems mit den beiden festen Phasen Fe_3O_4 und Wüstit. Die Grenzlinie verläuft bei 79 % CO_2. Da wir ein bivariantes Gleichgewicht haben mit vier Komponenten, muß als dritte feste Phase schwer reduzierbares Ferrit vorliegen.

Da ein Teil des Fe_2O_3 als Ferrit vorliegt, muß die Knickung eher erfolgen, als bei der reinen Abbaukurve. Ungefähr bei Teilstrich 95 ist die selbständige Fe_3O_4-Phase zu Wüstit abgebaut, und es liegen nur noch die beiden Phasen Wüstit und Ferrit vor. Der nun erfolgende allmähliche Abfall parallel der reinen Wüstitgrenze und der typisch das Vorhandensein einer Lösungsphase angibt, biegt bei der CO_2-Konzentration von 37 % zu einer Horizontalen ab. Hier setzt sich der Calciumferrit mit der O-Tension der Gasphase in ein Gleichgewicht unter Bildung des noch schwerer reduzierbaren Dicalciumferrits $2\,(CaO\,Fe_2O_3 + CO = 2\,(CaO) \cdot Fe_2O_3 + CO_2 + 2\,FeO$. Das Gleichgewicht bei 37 % CO_2 gibt die Existenzgrenze des $CaO \cdot Fe_2O_3$ unter den hier obwaltenden Zuständen an. Die gleiche Grenzlinie finden wir bei den Mischungen II und III. Drei feste Phasen, Mono- und Dicalcium-Ferrit und Wüstit stehen hier in einem Gleichgewicht, dessen Endpunkt erreicht ist, wenn alles $CaO \cdot Fe_2O_3$ zu $(2\,CaO)\,Fe_2O_3$ umgewandelt worden ist. Wie schon erwähnt wurde, ist dieser neue Ferrit eine bedeutend schwerer zu reduzierende Verbindung, so daß bei Gegenwert von Wüstit wir notwendig zunächst die Existenzgrenze des Wüstits erreichen werden. Diese liegt sowohl im reinen System als auch bei unserem Versuch bei durchschnittlich 30,5 % CO_2. Der weitere Verlauf erfolgt also analog dem Abbau des reinen Fe_2O_3. Die dritte zulässige feste Phase ist Oxoferrit. Es ist nun zu erwarten, daß ähnlich wie bei dem Fe_3O_4-Gleichgewicht auch hier eine frühzeitige Störung des horizontalen Verlaufes erfolgt, ein Sprung zu einer neuen Gleichgewichtslage, nachdem der Wüstit restlos zu einer sauerstoffhaltigen Metallphase abgebaut ist. Die neue Grenzlinie bei 22 % CO_2 wird durch die Zersetzungstendenz des Ferrites be-

dingt. Bei dieser relativ hohen CO-Konzentration wird der Sauerstoffdruck der Fe_2O_3-Komponente größer als die Bindungsaffinität zwischen CaO und Fe_2O_3. Es bildet sich freies CaO und das Fe_2O_3 wird sofort zu einer kohlenstoffhaltigen Oxoferritphase, der Schenck den Namen Oxoaustenit gegeben hat, abgebaut.

Schon an der hellgrauen Farbe des bis zu dieser Lage weitgehendst reduzierten Präparates, konnte man die Abwesenheit des tiefschwarzfärbenden Wüstits feststellen.

Mit verdünnter HCl entwickelten sich reichliche Mengen H_2, und der typische Geruch nach Kohlenwasserstoffen bewies einwandfrei die Anwesenheit einer kohlenstoffhaltigen Phase, auf deren Entstehung und Deutung in einem späteren Kapitel eingegangen werden soll.

1,5 Fe_2O_3 + CaO

Bei dieser Konzentration zeigten sich ganz ähnliche Erscheinungen, wie bei der Fe_2O_3 reicheren Mischung. Zunächst ein volkommener Abbau des gesamten Fe_2O_3 zu Fe_3O_4. Eine Ferritbildung, die hier in einem wesentlich größeren Prozentsatz beteiligt ist, wird ähnlich zustande gekommen sein, wie bei dem zuerst beschriebenen Bodenkörper. Nur befindet sich hier Fe_3O_4 nicht als selbständige Phase vor. Die früher beobachtete Gleichgewichtslage wird überschritten. Fe_3O_4 kann dann nur als Kompenente im Wüstit vorliegen, dessen Entstehung durch das bei der Ferritbildung frei werdende FeO leicht erklärlich ist.

Bei einem CO_2-Gehalt von 53 % tritt eine bisher unbekannt neue Grenzlinie auf, die auch bei der Mischung IV nicht zu beobachten war, wohl aber bei der Konzentration $CaO + Fe_2O_3$ auftritt. Bei diesen beiden Bodenkörpern liegen bei gleichem O-Druck dieselben Phasenverhältnisse vor. Eine Erklärung läßt sich dahin finden, daß gleich bei Reduktionsbeginn ein Mischkristalltypus entsteht, dessen Zersetzungsdruck in dieser Gleichgewichtslage ein Maximum erreicht. Auf Grund der Tatsache, daß sowohl $CaO \cdot Fe_2O_3$ als auch

$FeO \cdot Fe_2O_3$ spinellartige Gebilde mit gleicher Konstitution sind, kann eine gegenseitige Löslichkeit durchaus in Betracht kommen und zwar allem Anschein nach nur eine partielle Löslichkeit des Fe_3O_4 in dem Ferrit. Das neben Wüstit bestehende freie Fe_3O_4 wird durch das sich bildende Monocalciumferrit bei beiden Bodenkörpern vollständig gelöst. Der neue Mischkristall besitzt eine geringere Tension als das Fe_3O_4.

Bei dem Fe_2O_3 reichen Bodenkörper tritt wegen der geringen Menge des vorhandenen Ferrits und dem vielleicht minimalen Löslichkeitsgrad oder aus anderen, von uns nicht erfaßbaren Gründen diese Gleichgewichtslinie nicht auf.

Längs dieser Grenzlinie existieren die drei festen Phasen Wüstit, Monocalciumferrit und der oben beschriebene Mischkristalltyp. Nach vollkommener Reduktion der partiell löslichen Phase zu Ferrit und Wüstit folgen in der schon bei $3\ Fe_2O_3 + CaO$ beschriebenen Weise die einzelnen Abbaustufen des $CaO \cdot Fe_2O_3$, des Wüstits und des Dicalciumferrits in ganz analoger Reihenfolge. Das Wüstitgleichgewicht liegt gleichfalls bei 30,5 % CO_2. Nur erfolgt hier der Abfall zur neuen Grenzlinie bedeutend früher als bei Konzentration IV, und später als bei II. Diese Erscheinung ist ganz erwartungsgemäß. Der Grund ist leicht zu finden, da die zu reduzierende Wüstitmenge mit steigendem Ferritgehalt, also mit wachsender CaO-Konzentration immer geringer werden muß.

$CaO + Fe_2O_3$

Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Konzentrationen erfolgt der Abfall nicht bei Teilstrich 50 der Fe_3O_4-Grenze, sondern schon bedeutend früher, aber immerhin doch viel später als wir erwarten dürften, wenn wir im Ausgangsbodenkörper $CaO \cdot Fe_2O_3$ in idealer Homogenität annehmen.

Wenn im Bodenkörper alles CaO an Fe_2O_3 gebunden wäre, dann betrüge die zu reduzierende Fe_2O_3 Menge noch ungefähr 1 %. Bei der Stabilität des Ferrites müßte bei den ersten Teilstrichen schon die Reduktion zu Fe_3O_4 vollendet sein und

der Abfall zu einer neuen Gleichgewichtslage erfolgen. Dies ist, wie uns ein Blick auf das Schaubild lehrt, nicht der Fall.

Zweifellos liegt $CaO \cdot Fe_2O_3$ im Ausgangskörper vor, aber nicht in homogener Verteilung, wie wir es bei den obigen Erörterungen vorausgestzt hatten, sondern mit vielen Fe_2O_3-Nestern, die zuerst infolge ihrer hohen Tension abgebaut werden.

Ebenso wie bei Konzentration III tritt auch hier Fe_3O_4 als selbständige Phase nicht auf, sondern nur in Lösung mit FeO und $CaO \cdot Fe_2O_3$. Die weiteren Reduktionsstufen entsprechen vollkommen denen der bisher beschriebenen Konzentrationen. Die Grenzlinien liegen genau in derselben Höhe und entsprechen gleichen Phasenverhältnissen.

Zusammenfassend kann man sagen, daß bei den letzten Reduktionstypen der 3 Fe_2O_3-reichen Ausgangsstoffe eine weitgehende Uebereinstimmung besteht, wie uns die Kurven beweisen und die phasentheoretische Interpretation begründet.

Eine kontinuierliche Sprunghaftigkeit in bezug auf den wachsenden Fe_2O_3-Gehalt findet sich nur zu Beginn der Reduktion, die aber bedingt ist durch die Menge des gebildeten Fe_3O_4 . Es treten die beiden Möglichkeiten auf: entweder tritt Fe_3O_4 als selbständige dritte Phase auf und bestimmt die Gleichgewichtslage, oder es wird zur Bildung von Wüstit und einer partiellen Lösung in $CaO \cdot Fe_2O_3$ aufgezehrt. Der erste Fall kann also nur oberhalb einer gewissen Fe_2O_3-Konzentration eintreten, indem beide Mischkristallphasen mit Fe_3O_4 gesättigt sind. Die Grenze dieser Konzentration läßt sich an Hand des vorhandenen Versuchsmaterials nicht feststellen. Dazu wäre die systematische Durchforchung mehrerer Zwischenkonzentrationen erforderlich.

$10\,CaO + Fe_2O_3$

Bei dieser CaO-reichen Konzentration erhält die Isotherme ein vollkommen neuartiges Gepräge. Gleich zu Beginn der Reduktion finden wir im Schaubild I einen steilen Abstieg zu einem bivarianten Gleichgewicht. Bei 900° liegt diese Grenz-

linie bei ungefähr 22 % CO_2 und bleibt bis zum Schluß nahezu konstant. Hier offenbart sich eine interessante Uebereinstimmung mit den übrigen schon beschriebenen Konzentrationen, die nach vollkommenem Abbau des Wüstits in wechselnden Abständen auf dasselbe Gleichgewicht fallen. Bemerkenswert ist, daß bei der CaO-reichen Mischung die übrigen Abbaustufen nicht auftreten, demnach kein Fe_3O_4, kein Monokalkferrit und Wüstit als selbständige Phasen auftreten können. Die Reduktion geht hier gleich bis zu einer FeO-haltigen Metallphase.

Das Gleichgewicht liegt bei einem relativ hohen CO-Gehalt. Es muß also Fe_2O_3 in einer schwer reduzierbaren Form von Anfang an vorliegen.

In Analogie mit der früheren phasentheoretischen Deutung dieser Gleichgewichtslage kann es sich nur um das von Sosmann und Merwin charakterisierte $(2\ CaO) \cdot Fe_2O_3$ handeln, dessen Existenz im Ausgangsbodenkörper bei Ueberschuß von CaO anzunehmen ist. Eine exakte Identifizierung kann nur auf röntgenographischem Wege erfolgen.

Bei dem hier herrschenden O-Druck findet eine allmähliche Zersetzung des $(2\ CaO) \cdot Fe_2O_3$ in seine beiden Komponenten CaO und Fe_2O_3 statt, von dem die letztere sofort zu einer kohlenstoffhaltigen, sauerstoffarmen Phase reduziert wird. Die Umsetzungsgleichung für den reinen Reduktionsprozeß ist die folgende:

$$(2\ CaO) \cdot Fe_2O_3 + 3\ CO = 2\ CaO + 2\ Fe + 3\ CO_2.$$

Noch bevor die FeO-Linie erreicht wird, entwickelt sich beim Auflösen des Reaktionsproduktes in verdünnter HCl reichliche Mengen H_2 und diese riechen deutlich nach Kohlenwasserstoffen, so daß in der festen Phase Kohlenstoff vorhanden sein muß. Der Kohlenstoff kann nur als Karbid Fe_3C vorliegen, der mit der metallichen Reduktionsphase eine feste Lösung, den Oxoaustenit bildet. Dieser Mischkristallphase entspricht ein ganz bestimmtes Existenzgebiet, dessen Grenzen

von Schenck[1]) bestimmt sind und in einem Schaubild dargestellt worden sind.

Ein Blick auf die chemische Landkarte des Fe-C-O-Systems lehrt uns, daß wir uns unter den hier herrschenden Voraussetzungen mitten im Oxoaustenitgebiete befinden müssen, vorausgesetzt, daß wir ohne Bedenken unser CaO-haltiges System mit dem reinen vergleichen können. Diese Voraussetzung ist sicherlich berechtigt, sofern in unserem heterogenen Gebiet die betreffenden Phasen frei und selbständig existieren.

Wie aus den zugehörigen Tabellen zu ersehen ist, sind die Druckschwankungen äußerst gering und überschreiten selten mehr als ein Prozent. Eine Karbidbildung müßte in einer Gasabsorption, in einer Druckverminderung des Reaktionsgases zum Ausdruck kommen. Im ersten Viertel der Reduktion war eine Veränderung des Manometers überhaupt nicht zu bemerken. Die dann bis zu 6 mm festzustellende Druckverminderung fand sofort nach der Gasaufgabe statt und war gewöhnlich in einer halben Stunde beendet.

Eine Erklärung der geringen Druckdifferenzen gibt Schenck in der Ausgabe der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft „Deutsche Forschung" Heft 3. Wie die stöchiometrische Beziehung zeigt,

$$3\ (2\ CaO) \cdot Fe_2O_3 + 13\ CO = 6\ CaO + 2\ Fe_3C + 11\ CO_2$$

besteht das Verhältnis von CO zu CO_2 bei vollständiger Ueberführung des Oxydes in Karbid nur 13 : 11 oder 1,18 : 1. Die Karbidentstehung aus Ferriten ist demnach sehr gering und mit wesentlich geringeren Absorptionen verbunden als beim FeO und Fe. Hier besteht das Verhältnis CO : CO_2 wie 1,25 : 1 bzw. 2 : 1. Reduktion und Karbidbildung findet hier gleichzeitig statt, wobei die Reduktion bedeutend überwiegt.

Die zunächst hohe Sauerstofftension, wie sie sich auf dem abfallenden Zweig der Kurve kundgibt, kann nur durch noch vorhandene geringe Mengen Fe_2O_3 verursacht werden. Von einer

[1]) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie, 167, S. 316.

vollkommen idealen Homogenität unseres Ausgangsproduktes kann demnach keine Rede sein. Vielleicht findet sich hier Fe_2O_3 in leicht reduzierbaren Nestern zwischen dem Dicalciumferrit und reinem CaO gelagert. Dieser Kurvenzweig verdankt sein Entstehen einer mehr oder weniger großen Inhomogenität, die je nach der Herstellungsart natürlich schwankt. Läge eine ideale Verteilung der Komponenten vor, die Nesterbildung wäre verschwunden und alles Fe_2O_3 an CaO gebunden, so würde auch der senkrechte Abfall verschwinden und sich sofort die Tension des Ferrites einstellen. Die bivariante Grenzlinie würde gleich an der Ordinatenachse bei 22 % CO_2 beginnen, wie im Schaubild I durch die punktierte Linie angedeutet ist.

Bei den bivarianten Gleichgewichten, bei denen die Oxoaustenitphase, die bei sämtlichen vier Konzentrationen bei 22 % CO_2-Gehalt auftritt, eine wesentliche Rolle spielt, kann eine exakte Berechnung des O-Gehaltes der festen Phase bzw. der Teilstriche nicht mehr stattfinden. Eine Korrektur des O-Gehaltes ist unmöglich, da der Zementierungsprozeß selbst unklar ist und aus den geringen Absorptionen ein quantitatives Maß sich nicht errechnen läßt.

Aus diesem Grunde sind die Gleichgewichtsgrenzen gestrichelt gezeichnet.

Versuche bei 1050°

Die bisher beschriebenen Versuche waren bei einer Temperatur von 900° durchgeführt worden. Eine tiefere Temperatur durfte nicht gewählt werden, da sich hier unter den gegebenen Bedingungen ein anderes Gleichgewicht $CaO + CO_2 \rightleftharpoons Ca\,CO_3$ der Reduktion überlagern würde. Interessant wäre eine vollkommene Durchführung der Versuche bei 1000—1100°, doch haben wir uns darauf beschränkt, nur einige Gleichgewichtsdaten bei 1050° festzustellen, aus denen eine eventuelle Verschiebung klar erkannt werden konnte.

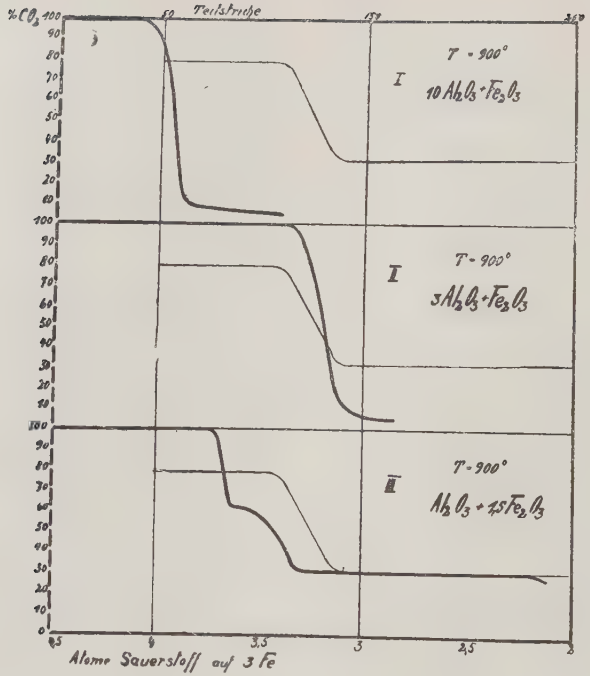
Drei Versuche, die gleichzeitig in einem Ofen waren, und aus den Konzentrationen I, II und IV bestanden, wurden bei 900° unterbrochen und die Temperatur bis auf 1050° erhöht.

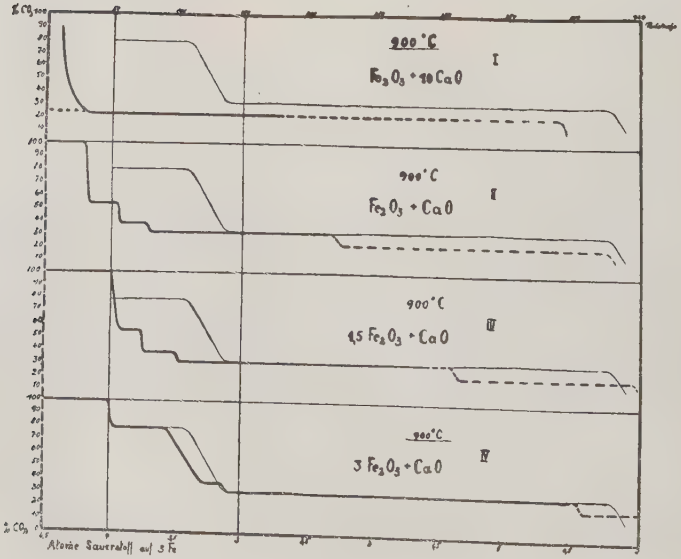
Nach Einstellung des Gleichgewichts, das bei dieser Temperatur bedeutend schneller erfolgte, wurde aus dem Reaktionsraum etwas Gas gelassen und analysiert. Im Gegensatz zu der gewöhnlichen Arbeitsmethode wurde nicht evakuiert, sondern das Gasgemisch CO/CO_2 zum größten Teil im Rohr gelassen und nur soviel frisches CO gegeben, wie der zur Analyse entnommenen Menge ungefähr entsprach. Ein Reduktionssprung konnte auf diese Art vermieden werden.

Die Ergebnisse der Analysen sind in der Zeitschr. f. anorg. und allgemeine Chemie 184, S. 20, Tabelle VI angegeben. Die Unterbrechung der Versuche geschah bei den Konzentrationen II und IV, als wir uns inmitten des Wüstitgleichgewichts befanden, das vollkommen mit der Grenzlinie des reinen Systems übereinstimmte. Eine Verschiebung durch Temperaturänderung ist dahingehend zu erwarten, daß sich das Wüstitgleichgewicht des reinen Systems bei der betreffenden Temperatur einstellen wird. Bei 1050° liegt die Grenzlinie des Wüstits bei kalkfreiem Fe_2O_3 bei ungefähr 27 % CO_2. Dies bedeutet eine gute Uebereinstimmung mit unseren praktischen Ergebnissen. Die geringen Diskrepanzen der Analysenwerte werden sicherlich durch eine der angeführten Fehlerquellen bedingt.

Bei dem CaO-reichen Bodenkörper war eine wesentliche Beeinflussung der Grenzlinie nicht zu bemerken. Die Wärmetönung des Reduktions- und Zementierungsvorganges scheint unabhängig von der Temperatur zu sein.

Rückblickend auf die gegebenen Erläuterungen kann man eine einheitliche Zusammenfassung der Ergebnisse dahin geben, daß die Gegenwart von CaO das Fe_2O_3 in bezug auf seine Reduktionseigenschaften unedler macht, doch in geringerem Umfange als es bei MgO als Zuschlag der Fall ist. Schon bei geringen Mengen von CaO wird Fe_2O_3 schwerer reduzierbar.


% CO2
Teilstriche
T = 900°
I
10 Al2O3 + Fe2O3
T = 900°
I
3 Al2O3 + Fe2O3
T = 900°
II
Al2O3 + 1,5 Fe2O3
Atome Sauerstoff auf 3 Fe


% CO2
900°C
I
Fe2O3 + 10 CaO
900°C
I
Fe2O3 + CaO
900°C
III
1,5 Fe2O3 + CaO
900°C
IV
3 Fe2O3 + CaO
Atome Sauerstoff auf 3 Fe

Einwirkung von CO auf Fe_2O_3 bei Gegenwart von Al_2O_3

Eine überraschende Aehnlichkeit der Kurve des zuschlagreichen Bodenkörpers mit der des CaO-reichen Systems beweist uns, daß hier die Verhältnisse analog sein müssen, und daß die Beeinflussung der Reduktion auf gleiche Ursachen zurückzuführen ist. Durch Mischkristallbildung oder durch schwer reduzierbare Verbindungen der beiden Komponenten läßt sich eine Verschiebung der Grenzlinien leicht erklären.

Betrachten wir das Schaubild mit Al_2O_3 als Komponente, so finden wir zwar nicht die differenzierten Abbaustufen der mittleren CaO-Konzentration, aber der Blick lehrt uns gleich, daß die Konzentration nach einer Grenze verschoben wird, der ein hoher CO-Gehalt entspricht.

Dieser schwer reduzierbare Bestandteil, beruht auf Bildung eines Spinelles $FeO \cdot Al_2O_3$, der während der Reduktion entsteht. Ob es überhaupt möglich ist, diese äußerst stabile Verbindung unter den gegebenen Verhältnissen weiter zu reduzieren, wird im folgenden Teil eingehend behandelt werden.

Weiterhin finden wir in einer Arbeit von Forestier und Chaudron[1]) Untersuchungen über die Mischkristallbildung von Al_2O_3 und Fe_2O_3. Doch ist dieses Thema nur in einseitiger Weise behandelt worden. Die beiden Forscher haben sich nur mit der Löslichkeit des Al_2O_3 in Fe_2O_3 befaßt. Nach ihren Angaben genügte ein Erhitzen auf 700° um in wenigen Minuten eine erhebliche Menge von Al_2O_3 in Fe_2O_3 zu lösen. Bei 900° ließ sich nach einer Glühdauer von zwei Stunden ein Sättigungszustand herbeiführen, bei dem 12 % Al_2O_3 in Lösung aufgenommen wurden. Verwerten wir diese Ergebnisse für unsere Bodenkörper, so wird nach 2—3 Tage langem Erhitzen auf 800° oder 900° eine weitgehende Mischkristallbildung im Ausgangsbodenkörper vorhanden sein.

Man erkennt deutlich, an den röntgenographischen Daten

---

[1]) H. Forestier u. G. Chaudron, Compt. Reud. 180, 1925, S. 1264

der beiden gleichwertigen Oxyde den übereinstimmenden Gitterbau, der nach den Grimmschen Isormorphiegesetzen eine vollkommene Mischarbeit bedingen soll.

Die Versuche wurden mit drei Konzentrationen bei den Temperaturen 800° und 900° durchgeführt. Die prozentuale Zusammensetzung der Bodenkörper differiert ungefähr um + 1 % von den stöchiometrischen Formeltypen, die wir analog den früheren Bezeichnungen mit I, II und III benennen wollen.

$10\,Al_2O_3 + Fe_2O_3$; $3\,Al_2O_3 + Fe_2O_3$

Zweckmäßig werden wir diese Konzentrationen gemeinsam betrachten, weil in beiden ein Ueberschuß von Al_2O_3 vorliegt. Da die erhaltenen Kurven sich in ihrem Habitus kaum unterscheiden, werden ihnen auch gleiche Phasenverhältnisse zugrunde liegen.

Nach einer hundertprozentigen Umsetzung des CO zu CO_2 findet ein steiler Abfall zu einer tieferen Gleichgewichtslage statt, die ihren Ausgang bei ungefähr 7 % CO_2 nimmt, um dann auf einen noch geringeren CO_2-Prozentgehalt allmählich abzusinken. Keine der bisher bekannten Gleichgewichtsstufen des reinen Systems hat sich gebildet. Sie werden übersprungen, und der Abbau verläuft sofort bis zum FeO, ohne daß Fe_3O_4 und Wüstit als selbständige Phase auftreten. Die Farbe der reduzierten Bodenkörper, die nach verschieden langen Abbauzeiten ausgebaut worden waren, zeigte sich als eine gleichmäßige stahlgraue, aus der man mit Gewißheit die Abwesenheit des Fe_3O_4 und Wüstits schließen konnte.

Das bei 100 % CO_2 verlaufende Kurvenstück ist um so kürzer, je geringer der Fe_2O_3-Gehalt ist. Diese Kurvenzweige entsprechen keinem bivarianten Gleichgewicht, wie man leicht vermuten könnte, sondern einem trivarianten System, dem bei den vier anwesenden Komponenten Al, Fe, O, C gemäß der Gibbschen Regel neben der gasförmigen zwei feste Bodenphasen entsprechen. Das wirkliche Gleichgewichtsverhältnis ist nach dieser Methode nicht meßbar, da hier bei der hohen

O-Tension eine praktisch vollkommene Oxydation des CO zu CO_2 erreicht wird.

Die anfänglich hohe Tension des in Lösung befindlichen Fe_2O_3 ist auffallend. Primär wird sich zweifellos als erstes Reduktionsprodukt Fe_3O_4 bilden, ein Spinell, dem man auch die Strukturformel $FeO \cdot Fe_2O_3$ zuschreiben darf.

Die Affinitätsverhältnisse der einzelnen Komponenten liegen hier so, daß das in Lösung befindliche oder auch in Nestern gelagerte Al_2O_3 sich mit dem FeO des Eisenspinells Fe_3O_4 verbindet, und das freiwerdende Fe_2O_3 einer erneuten Reduktion unterworfen wird. Dieser Vorgang wird beendet sein, wenn alles Fe_2O_3 über $FeO \cdot Fe_2O_3$ zu FeO bzw. $FeO \cdot Al_2O_3$ reduziert worden ist, natürlich unter der Voraussetzung einer idealen Verteilung gleich hoher Konzentration und Sauerstofftension innerhalb der Mischkristallphase. Al_2O_3 wird sich sofort mit FeO zu einer schwer reduzierbaren, stabilen Phase verbinden. Aehnliche Verhältnisse lagen beim MgO-haltigen System vor. Dort bildete sich eine schwer abzubauende Lösung von FeO in MgO. Wie das MgO wirkt auch hier das Al_2O_3 gewissermaßen als Ausätherungsmittel, nur mit dem Unterschied, daß bei Gegenwart von MgO Mischkristallbildung, hier aber eine stabile chemische Verbindung auftritt.

Nach der obigen Voraussetzung der Annahme einer homogenen Lösung hoher O-Tension müßte der Abbau zu FeO bei Teilstrich 150, der FeO-Grenzlinie beendet sein. Nach dem Diagramm zu urteilen, ist dies nicht der Fall. Die Diskrepanz zwischen der theoretischen Forderung und dem Versuchsergebnis bedarf der Klärung. Das Abknicken der Horizontalen findet bei den Teilstrichen 45 und 120 statt. Es kann demnach nicht alles Fe_2O_3 in FeO übergeführt sein. Ein Teil muß sich noch in Lösung mit Al_2O_3 vorfinden. Bei der Konzentration $3\,Al_2O_3 + Fe_2O_3$ handelt es sich nur um einen kleinen Rest von ungefähr 4,3 % des Fe_2O_3-Gehaltes, während bei der Al_2O_3-reichen Konzentration ungefähr 56 % von dem Reduktionsgas nicht erfaßt werden, immerhin eine beträchtliche Menge, die sich dann in der tieferen Grenzlage vorfindet.

Mischkristalle mit einheitlichem Fe_2O_3-Gehalt, also

gleichem O-Druck, würden diese Differenz nicht hervorrufen. Es ist auch kaum anzunehmen, daß bei der Herstellung eines solchen Gemisches und bei der relativ geringen Glühdauer eine vollkommene Homogenität zu erreichen ist. So wird es sehr wahrscheinlich sein, daß wir Mischkristallreihen verschiedenster Konzentration im Bodenkörper vorliegen haben.

Nehmen wir zwei Gruppen an, solche mit einem hohen Fe_2O_3 Gehalt, die die hohe Sauerstofftension bedingen und solche mit niederem. Die Häufigkeit der Entstehung und die Menge einer der beiden Gruppen hängt von dem Al_2O_3-Gehalt des Bodenkörpers ab, so daß bei $10\,Al_2O_3 + Fe_2O_3$ ein bedeutend größerer Gehalt an Fe_2O_3-armen Mischkristallen vorhanden sein wird, als bei der Mischung $3\,Al_2O_3 + Fe_2O_3$. Da mit dem geringen Fe_2O_3-Gehalt im Mischkristall eine geringere Reduktionsfähigkeit verknüpft ist, muß ein ungleiches Abbiegen von der Horizontalen bei den beiden Konzentrationen erfolgen. Den gleichen Fall fanden wir bei dem in der Einleitung beschriebenen Verhalten der Lösung FeO in MgO.

Bei dem sich anschließenden bivarianten Gleichgewicht wird die noch vorhandene Mischkristallphase mit schwacher Fe_2O_3-Konzentration eine allmähliche Reduktion zu Oxoaustenit erfahren. Gleichzeitig kann sich der Spinell $FeO \cdot Al_2O_3$ an dem Abbauprozeß beteiligen, aber die Möglichkeit ist nicht ausgeschlossen, daß seine Stabilität ihn vor jeder weiteren Einwirkung des CO schützt, so daß der Spinell vollkommen unreduzierbar ist. Eine genaue Differenzierung der hier stattfindenden Umsetzungen läßt sich kaum geben, zumal der Reduktionsvorgang noch von einer Kohlenstoffabscheidung begleitet ist. Den Zementierungsprozeß hatten wir bei den CaO-haltigen Bodenkörpern schon hinreichend diskutiert und die äußerst geringen Druckdifferenzen zu erklären versucht. Die Anwesenheit der Karbide wurde nach den schon angegebenen Methoden festgestellt.

Die Durchführung der Versuche bei 800 und 900° ergab nahezu übereinstimmende Resultate. Die Kurven blieben die gleichen.

$1{,}5\ Fe_2O_3 + Al_2O_3$

Auch bei dieser Fe_2O_3-reichen Mischung liegt eine Lösungsphase der beiden Komponenten vor, die aber im Gegensatz zu den übrigen Konzentrationen eine homogene Verteilung besitzt, bzw. aus einheitlichen Mischkristallen hoher Fe_2O_3-Konzentration besteht.

Die Reduktion kann hier das gesamte Fe_2O_3 erfassen und zu $FeO \cdot Fe_2O_3$ und Wüstit abbauen. Zunächst wird eine Reduktion zu $FeO \cdot Fe_2O_3$ stattfinden. Da aber die Affinität des FeO zu Al_2O_3 vorherrschend sein wird, muß, wie bei den vorher beschriebenen Konzentrationen, ebenfalls eine chemische Bindung eintreten, die beendet ist, wenn alles Al_2O_3 als Spinell vorliegt. Da nur relativ geringe Mengen Al_2O_3 vorhanden sind, wird noch ein beträchtlicher Ueberschuß von freiem Fe_2O_3 vorhanden sein, der weiter zu Fe_3O_4 und Wüstit abgebaut wird. Fe_3O_4 tritt als freie Phase nicht auf, denn seine Existenzgrenze wird übersprungen. Es kann nur in Lösung vorhanden sein.

Einerseits kann Fe_3O_4 mit dem gebildeten Spinell $FeO \cdot Al_2O_3$ eine Lösungsphase bilden. Die Annahme einer solchen Bildung ist durchaus berechtigt, da beide Komponenten sowohl $FeO \cdot Al_2O_3$ als auch $FeO \cdot Fe_2O_3$ ähnliche Zusammensetzungen und gleichen Bau besitzen. Aus weiterer Ueberlegung ergibt sich, daß es sich wahrscheinlich um eine partielle Mischkristallbildung handelt. Fe_3O_4 wird nur bis zu einem gewissen Grade, der vielleicht von der Temperatur abhängig ist, von $Al_2O_3 \cdot FeO$ gelöst, während andererseits das übrige Fe_3O_4 sich als Komponente des Wüstits vorfinden wird.

Bei 61 % CO_2 tritt eine neue Gleichgewichtslage auf, die durch die Tension der oben definierten Lösungsphase bedingt ist, deren Reduktionsprodukte Wüstit und $FeO \cdot Al_2O_3$ sind. Dieser Abbau verläuft zunächst längs einer kleinen Horizontalen, um dann in einem starken Bogen in die Wüstitgrenzlinie des reinen Systems einzubiegen. Sobald der Wüstit restlos zu Oxoferrit abgebaut ist, wird ein Sprung zu jener Tiefengrenzlage stattfinden, die man bei dem Al_2O_3-reichen Boden-

körper beobachtet hat. Eine Andeutung dieses Abfalles findet sich im Schaubild III. Leider konnte der Versuch nicht weiter durchgeführt werden, da der Ofen eine weitere Belastung nicht mehr aushielt. Das Wüstit-Oxoferritgleichgewicht des reinen Fe_2O_3-System liegt bei 900° bei durchschnittlich 30,8 % CO_2, bei 800° bei 34,3 %[1]). Bei Gegenwart von geringen Mengen Al_2O_3 bzw. $Al_2O_3 \cdot FeO$ werden diese Grenzlinien bei den betreffenden Temperaturen kaum beeinflußt. Sowohl bei 800 als auch bei 1000° stimmen die CO_2-Werte mit jenen der reinen Gebiete nahezu überein. Ein Vergleich der beiden Reduktionsisothermen, in bezug auf ihre Kurvengestalt ergibt sich im wesentlichen eine Uebereinstimmung. Die Verschiedenheit der Gleichgewichtslinie, die bei 61 % CO_2 ihren Ausgang nimmt, ist auf das Temperaturintervall zurückzuführen.

Bei 800° ist der Bogen flacher und kürzer und biegt früher zur Wüstit-Horizontalen ab, als bei 900°. Der Abbau der sich hier umsetzenden Lösungsphase ist also früher beendet. Folglich muß die Differenz auf einen geringeren Fe_3O_4-Gehalt in der Lösungsphase bei 800° zurückzuführen sein, der dadurch bedingt sein kann, daß der partielle Löslichkeitsgrad abhängig ist von der Temperatur. Bei 800° wird eine geringere Menge Fe_3O_4 in das Spinellgitter eingebaut, als es bei höherer Temperatur der Fall ist.

Zusammenfassung

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse zeigt, daß bei Gegenwart von CaO oder Al_2O_3 das Fe_2O_3 schwer zu reduzieren ist. Größere Mengen CO-Gas als wie bei dem reinen System müssen einwirken, um den Abbau zur metallischen Phase zu erreichen. Die Gründe liegen in der Mannigfaltigkeit der chemischen und physikalischen Reaktionen der Eisenoxyde mit den Zuschlägen. Es entstehen neuartige Verbindungs- und Mischkristalltypen, ganz andere eisenhaltige Phasen, denen naturgemäß bisher unbekannte Gleichgewichts-

[1]) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie, 166, S. 130 u. 131.

einstellungen zugrunde liegen. Eine exakte Festlegung der Phasenverhältnisse sowohl der Ausgangsbodenkörper als auch der Gleichgewichtsisothermen kann nur auf röntgenographischem Wege erreicht werden.

Bei den CaO-haltigen Bodenkörpern spielen vor allem die Ferrite die wichtigste Rolle, von denen das Monocalciumferrit zu den Spinellen gerechnet werden kann. Doch wird die wirklich schwer zu reduzierende Phase von dem Dicalciumferrit $(2\,CaO) \cdot Fe_2O_3$ gebildet.

Ferner tritt der Spinell $Al_2O_3 \cdot FeO$ auf, der nur sehr schwer, wenn überhaupt nicht zu reduzieren ist.

Die angeführten Spinelle können weiter mit dem gleichartig gebauten $FeO \cdot Fe_2O_3$, dem primären Abbauprodukt des Fe_2O_3 Mischkristallphasen bilden, die je nach ihrer Zusammensetzung verschiedene O-Tension besitzen, jedenfalls deutlich bivariante Gleichgewichtslagen ergeben.

Eigenartige Verhältnisse treten bei der Lösungsphase Al_2O_3 — Fe_2O_3 auf, die einen Vergleich mit dem System MgO — FeO erlauben.

In beiden Fällen bilden sich Mischkristalle mit wechselnden Fe-Gehalt. Je größer die Menge der Zuschlagskomponente im Ausgangsprodukt ist, um so geringer ist die Fe_2O_3 bzw. FeO-Konzentration in der Lösung, die gegenüber der hohen Konzentration eine meßbare Verschiebung der O-Tension nach höheren CO-Werten bedingt.

Das Thema stellte mir Herr Geheimer Regierungsrat Professor Dr. R. Schenck, dem ich für die fördernde Anregung und das stete Interesse zu größtem Dank verpflichtet bin.

Lebenslauf

Am 18. Juli 1903 wurde ich als Sohn des Rektoratschullehrers Karl Franz in Dahlerbrück geboren. Ich bin evangelischer Konfession. Von 1910 bis 1919 besuchte ich die Volksschule und die Rektoratschule in Schalksmühle und anschließend die Oberrealschule in Hagen i. Westf., die ich Ostern 1923 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Ich studierte an den Universitäten Bonn und Münster und der Technischen Hochschule in Danzig. Mein erstes Verbandsexamen bestand ich im Juni 1925, mein zweites Examen im Februar 1927 in Münster. Tag der mündlichen Doktorprüfung am 15. und 16. März 1929.